

Válasz Dr. Galbács Gábor bírálataira

Köszönöm Bírálómnak a dolgozat gondos átolvasását és elbírálását, valamint kérdéseit, melyekkel arra ösztönzött, hogy korábbi tudományos eredményeimet új nézőpontokból is áttekintsem.

A bírálat formai értékelésre vonatkozó részében jelzett észrevételeket elfogadom, és azokat igyekszem figyelembe venni a jövőbeni munkám során. A tartalmi részben megfogalmazott kritikákkal is egyetértek. Célszerű lett volna részletesebben bemutatni az ionimplantálás és a felületerősített Raman-szórás sajátosságait vagy a rádiófrekvenciás kémiai gőzfázisú leválasztásnál alkalmazott paraméterek hatását a rétegnövesztésre. A spektrumok illesztéséhez – különösen a nehezen elkülöníthető sávokat tartalmazó összetett csúcsoknál – jó lett volna egy-egy dekonvolváltnak bemutatni. Jogosak az adatok ábrázolására és a szórési értékek megadásának formájára vonatkozó megjegyzések is.

Az alábbiakban szeretnék részletesebben is kitérni néhány tartalmi észrevételre.

1.) Az előzményekben, a 12. oldal 2. bekezdésében az ionimplantálás módszerének rövid leírását adja meg. Ez a leírás szerintem kissé pongyolára sikerült. Az eV-ban kifejezett, „1 nm-re eső energiasűrűség” kifejezést különösen furcsának találtam, ráadásul nem sok értelme van az ilyen megközelítésnek, hiszen az ionok fékeződése (gyorsulása) miatt a megtett út nem lineárisan változik a kinetikus energiával. Az ionimplantálás nem csak egyatomos ionokkal lehetséges (az értekezésben is van erre példa, pl. N_2^+ , H_2^+), az ismertetés viszont csak ezekről tesz említést.

Az „1 nm-re eső energiasűrűség” valóban nem a legszerencsésebb megfogalmazása az ion által a polimerszerkezetben 1 nanométeres úthossz megtétele során elszenvedett energiavesztésnek. Igazából azt szerettem volna érzékeltetni vele, hogy ez a kémiai kötések 10 eV alatti energiájához képest hatalmas, több száz elektronvoltos energiavesztés, mely jelentős számú kötést szakít fel és átrendezi a szerkezetet. A ionimplantálás ismertetésénél jelzett egyéb hiányosságokat elfogadom.

6.) A 4.3.2. (Raman gerjesztési mélységről szóló) fejezetben felváltva használja a nem definált „fókuszterefogat”, illetve az érthetőbb fókuszmélység fogalmakat, amelyek nem ekvivalensek. Az alkalmazott képletből kitűnik, hogy valóban csak a gerjesztő sugárzás bejutását veszi figyelembe, azonban a fejezet későbbi mondataiban már mint „információs mélység” értelemben használja a gerjesztési mélység kifejezést. Rá szeretnék mutatni, hogy ez a két fogalom nem azonos, hiszen az előbbi a fotonok kijutását és detektálhatóságát is figyelembe veszi – de ez a relevánsabb a kettő közül. Egy később leírt, ide vonatkozó megjegyzésemre is utalnék, amiben megemlítem, hogy egy adott komponens detektálhatósága koncentrációfüggő is, vagyis az információs mélység is koncentrációfüggő.

Természetesen az itt alkalmazott egyszerű számítás is alkalmas a gerjesztési hullámhosszak mentén történő, azonos anyagi rendszerekre vonatkozó összehasonlításra, de az értekezés egészére nézve a koncentrációfüggés jelentősége nem elhanyagolható.

A „fókuszmélység” és az „információs mélység” valóban nem azonos fogalmak, és ezek kevert használata félrevezető a dolgozatban. A Raman-szórásra különösen igaz, hogy a rugalmatlanul szórt fotonoknak ki is kell jutniuk az anyagból és el kell érniük a detektort. A kétféle gerjesztő fotonenergia esetében elérhető fókuszmélység becslésének célja első sorban annak bemutatása volt, hogy a közeli infravörös gerjesztés nagyobb mélységből képes információt szolgáltatni a kötősszerkezetről, mint a 488 nm-es látható gerjesztés. A mikroszkóppal a minta felületére fókuszálva a mért Raman-spektrumban a szórási járulék legnagyobb része mindkét esetben a felületről származik, és minta mélyebb részei felé haladva egyre kevesebb „információ” jelenik meg a spektrumokban a szerkezetről.

9.) Az 5.2.1. fejezetben, az UNCD vékonyrétegek vizsgálata során számomra nem teljesen egyértelmű a tömbi gyémánt kb. 1332 cm⁻¹ sávjának és az amorfszén szerkezetekre jellemző kb. 1350 cm⁻¹ D-sáv megkülönböztethetősége a kapott félértékszélességek (kb. 20-30 cm⁻¹) és eltolódások figyelembevételével. A diszkusszió során azonban mindkét sáv változásait értékeli (igaz, a gyémánt sávot elsősorban az adekvátabb UV gerjesztés mellett), ami kissé zavaró. A fejezet áttekintő, 5-20 ábrája sem teljesen meggyőző a később igen részletesen diszkutált ötféle sáv (D, G, TPA1, TPA2, gyémánt) jó felbonthatósága szempontjából.

Az amorf anyagok Raman-spektrumának elemzése és a sávok komponensekre való felbontása komplex és sokszor jelentős bizonytalanságot tartalmazó feladat. Ez különösen igaz az széles, összetett és egymással átlapoló csúcsokra, valamint az inhomogén kiszélesedés esetére, amikor egy széles Raman-sáv hasonló, de nem teljesen azonos szerkezeti egységek sokaságától származó szórási járulékok szuperpozíciójaként jön létre. Ilyen Raman-csúcsok alkotják az UNCD-vékonyrétegek Raman-spektrumát. Ez még a rendezett szerkezetű gyémánt nanokristallitokhoz rendelhető sávra is igaz, hiszen az a gyémántszemcsék sokaságától származó szórási járulékok összessége. Az 5.2.1. fejezetben bemutatott Raman-spektrumok felbontásakor a komponensek számának meghatározásakor a spektrum alakjára (jól elkülöníthető sávok és vállak), irodalmi adatokra és saját korábbi tapasztalataimra támaszkodtam.

A gyémánt Raman-csúcsát csak az UV-gerjesztésű spektrumokban vizsgáltam, ahol a többi sávtól jól elkülönülve jelenik meg. Bár a sáv a dekonvolúció során nagyon kis szórási járulékként a 488 nm-es gerjesztéssel mért spektrumokban is elkülöníthető volt, azt az amorfszénhez rendelt D-sáv paramétereinek rögzítése nélkül nem lehetett megfelelően illeszteni, így éppen az esetleges zavaró hatások miatt nem is vettem figyelembe.

A feltett kérdésekre a következő válaszokat adom:

1.) A ND szemcsék lézeres gyorsítással kombinált SERS vizsgálata során az 5.2.3. fejezetben (94-95. oldal) a spektrum megváltozását a gyémánt nagy nyomás hatására bekövetkező grafitos átalakulásához rendelte. Irodalmi adatok alapján a folyamathoz szükséges nyomás értékét 900 GPa-ra becsülte és becslést adott a szemcsék gyorsulásának értékére is (kb. 10¹³ m/s²). A grafitosodási folyamatot nem vonom kétségbe, főként mivel ismereteim (és a hivatkozott [122] forrás) szerint az már jóval alacsonyabb nyomásokon (kb. 2 GPa-nál) is lejátszódik. Érdekelne viszont, hogyan történt a gyorsulás és nyomásértékek becslése a jelen

kísérletek során, mivel nem találtam erre vonatkozó információkat a kísérleti, illetve diszkussziós részben sem. Kérem, hogy ismertesse a becslések koncepcióját!

A gyémántszerkezet grafittá alakulása nem-hidrosztatikus nyomás hatására következik be (hidrosztatikus nyomás hatására a grafit alakul át gyémánttá). A jelenség felfedezéséről beszámoló publikációban¹ (amelyben nanoindentációs kísérletekkel és Raman-mérésekkel igazolták a gyémánt grafittá alakulását) az átalakulást a gyémántban nyomás hatására fellépő plasztikus deformációval hozták összefüggésbe. Ennek nyomásküszöbe a 900 GPa, amit még 1991-ben határoztak meg², sík profilú hegygel rendelkező gyémánttűben indentáció során fellépő nyomáseloszlás modellezésével. Kimutatták, hogy a gyémántban már plasztikus deformációt okozó, kísérletileg meghatározott 380 GPa-os hidrosztatikus nyomási folyáshatár nem hidrosztatikus nyomáskomponens jelenléte esetén 960 GPa-ra nő. Fentiek alapján ehhez hasonló nem hidrosztatikus nyomóerő kell jelen legyen a gyémánt nanorészecskék lézeres gyorsításakor is, amikor a szemcse a hordozóval ütközik és a szerkezet részben grafittá alakul.

A nanoszemcsék lézerrel való megvilágításkor fellépő gyorsulást első közelítésben a szemcsére ható erő és a tömege hányadosaként határozhatjuk meg. Egy 100 nm-es átmérőjű, gömb alakúként közelített gyémántszemcse térfogata $5,23 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$, sűrűsége $3,51 \text{ g/cm}^3$, ebből a szemcse tömege $1,84 \times 10^{-15} \text{ g}$ -nak adódik. A nanorészecskére a lézeres megvilágítás következtében több erő is hathat, melyek közül a legfontosabbak a fény nyomása által kifejtett erő, a fotoforetikus erő és a párolgási propulziós erő³. Ezek közül legegyszerűbben a fény nyomása által a részecskére kifejtett erő becsülhető, ami levegőben az

$$F_{fny.} = \frac{\pi r^2 I}{c}$$

összefüggéssel határozható meg, ahol r a gömb alakú részecske sugara, I a lézer intenzitása, c pedig a fénysebesség. A mintakészítéshez használt Coherent Mira-900 impulzuslézer hullámhossza 800 nm, átlagteljesítménye 600 mW, impulzushossza 150 fs, ismétlési frekvenciája pedig 76 MHz. Az optikai rendszer ennek fényét egy 1,5 mikron átmérőjű foltba képezi le a hordozó felületén. A fény nyomása által kifejtett erő ilyen tömegű szemcsénél levegőben közelítőleg 10^{11} m/s^2 gyorsulást eredményez. Vízben a nagyobb közegellenállás miatt a gyorsulás ennél is kisebb.

A fotoforetikus erőt a nanorészecske felületének a lézersugárzás miatti egyenetlen felmelegedése okozza. Levegőben található részecskékre ennek értékét a

$$F_{fotoforetikus} = J_1 \frac{9\pi\mu^2 r R_s}{P} \nabla T$$

összefüggés adja meg³, ahol J_1 egy a belső hőforrások aszimmetriáját meghatározó együttható, μ a közeg viszkozitása, R_s a levegő fajlagos gázállandója, P a nyomás, ∇T pedig a részecske felületén fellépő hőmérséklet-gradiens. A hőmérséklet-gradiens nagy hővezetőképességgel rendelkező anyagú nanorészecske esetén a

¹ Y. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel: Transformation of diamond to graphite, Nature 40 (1999) 663

² A.L. Ruoff and H.J. Luo: Pressure strengthening: A possible route to obtaining 9 Mbar and metallic diamonds, J. Appl. Phys. 70 (1991) 2066–2070

³ T. Mitra et al.: Laser acceleration of absorbing particles, Optics Express 26 (2018) 6646

$$\nabla T = \frac{I}{2(k_s + k_f)}$$

összefüggéssel közelíthető³, ahol k_s és k_f a részecske és a levegő hővezetőképessége. Utóbbi összefüggés azért fontos, mert míg a levegő hővezetőképessége 0,026 W/mK (a vízé 0,61 W/mK), addig a gyémánté 1000 W/mK. A fenti publikációban acél mikrorészecskék esetében a fotoforetikus erő nagysága összemérhető volt a fény nyomása által kifejtett erőjével. Az acél hővezetőképessége ugyanakkor huszada a gyémánténak, így esetünkben a fotoforetikus erő legalább egy nagyságrenddel kisebb, mint a fény nyomása által kifejtett erő, és ez sem okozhatja a 10^{13} m/s² gyorsulást.

A párolgási propulziós erőt a szemcse anyagának a lézersugárzás miatti elpárolgása okozza. Az impulzuszugró maradás törvénye miatt a részecske impulzusa a felületről távozó atomok és molekulák összimpulzusával nő. Ez a propulziós erő a gyémánt magas hővezetőképessége és a vizes közeg miatt elhanyagolható.

Fentiekből látható, hogy a becsült 10^{13} m/s² gyorsulás nem kapcsolható össze a nanorészecske külső erő okozta elmozdulásával, hanem valamilyen más jelenség lehet ennek a hátterében. Korábban megfigyelték⁴, hogy mikro- és nanoszemcsék nagy intenzitású lézerimpulzusokkal való megvilágításakor a részecske gyors hőtágulása is fellép, aminek következménye a szemcse felületén fellépő jelentős gyorsulás (tehát nem a maga szemcse gyorsul, hanem a felülete a gyors térfogatváltozás miatt). Többek között ezen a jelenségen alapszik a lézeres felülettisztítás is, ahol az anyagoknak a lézer hullámhosszára jellemző abszorpciója következtében a felületen, a szennyezőn vagy mindkettőn kialakulhat gyors hőtágulás, ami „lelőki” a szennyeződést a felületről.

A gyors hőtágulás során fellépő a gyorsulás gömb alakú részecske esetén az

$$a = \frac{0,75\alpha\langle\gamma\rangle I_{max}}{\rho c t_{max}}$$

egyenlettel határozható meg⁴, ahol α , $\langle\gamma\rangle$, ρ és c rendre a részecskének a lézer hullámhosszán jellemző abszorpciója, a teljes hőmérséklet-tartományra átlagolt lineáris hőtágulási együtthatója, sűrűsége és fajhője, I_{max} és t_{max} pedig rendre a lézerimpulzus maximális intenzitása és az impulzushossz fele. Érdekes megjegyezni, hogy a képlet alapján a gyorsulás független a szemcse méretétől. A hivatkozott publikációban egy gömb alakú wolframrészecske felületén 50 MW/cm² intenzitású nanoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásakor fellépő gyorsulás eléri a 10^7 m/s² értéket. A fenti képletbe a gyémánt és általunk használt fényforrás paramétereit behelyettesítve a számított gyorsulásra a 2×10^{13} m/s² érték adódik.

2.) Az 5.2.4. fejezetben ftalocianinnal, illetve ennek Mn-komplexével funkcionalizált nanogyémánt felületeket vizsgált. A művelet sikerességét Raman spektroszkópiás mérésekkel bizonyította, azonban a felületen létrejött kötések jellegével, a komplex orientációjáról és működőképességével nem foglalkozott, bár ez a létrejött szerkezet gyakorlati alkalmazhatóságát jelentősen befolyásolja. Kérem, hogy vázolja fel a létrejött kötésekre

⁴ J. D. Kelley, M. I. Stuff, and F. E. Hovis: Removal of small particles from surfaces by pulsed laser irradiation: observations and a mechanism, Proceedings of SPIE: Modeling and Simulation of Laser Systems II 1415 (1991) 211.

vonatkozó elképzelését! Különösen fontosnak tartom ezt az oxigén- és ammónia plazmás előzetes felületkezelés megfigyelt, de szintén nem megmagyarázott markáns hatása miatt. Ide vonatkozó megjegyzésem még, hogy a funkcionálizálás sikerének ellenőrzésére az említett kísérleti eljárások melyet véleményem szerint alkalmas lehetne az RF-GD-MS és az AFM-IR módszer is.

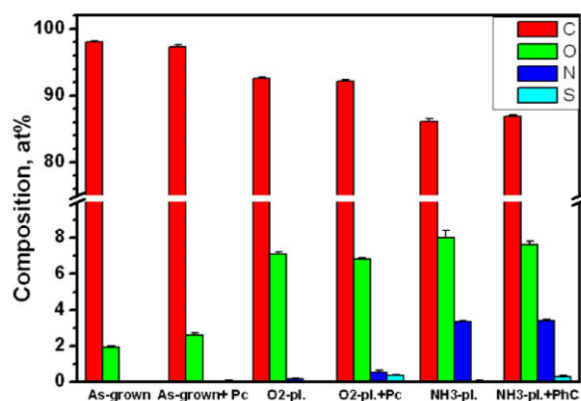
A négy pirrolgyűrűt tartalmazó ftalocianinok makrociklusos molekulák, amelyek fémionokkal (és fémoxidokkal) képesek komplexeket kialakítani. Az így kapott fém-ftalocianin komplex molekula geometriájára és tulajdonságaira hatással vannak a kapcsolódó fématom jellemzői is. A ftalocianinok iránt – többek között előnyös tulajdonságaik miatt, mint a kémiai és hőstabilitás, biokompatibilitás – jelentős tudományos érdeklődés mutatkozik. A fém-ftalocianinok színe például – a fémion jellegzetességeitől függően – a kéktől a vörösre széles skálán változhat, így jól használhatók színezőanyagként. Jók a fotovezetési, fotooxidációs és fotoredukciós jellemzőik. Így például katalizátorként, fotovoltaiikus átalakítóknak, szenzorokban, elektronikai alkatrészekben hasznosítják a ftalocianinokat.

A gyémántfelület ftalocianinnal való funkcionálizálására irányuló, a Kasseli Egyetemen folyó fejlesztés célja elektrononorként viselkedő molekulák megkötése volt a gyémánt felületén. Ehhez kapcsolódóan Raman-mérésekkel igazoltam a gyémánthoz kapcsolódó ftalocianin jelenlétét, és vizsgáltam a felület kezelésének erre gyakorolt hatását. A gyémántfelület kezelésének célja a felület kémiai aktivitásának javítása volt. A friss gyémántfelület a növesztés során a plazmában található jelentős mennyiségű hidrogén miatt hidrogénnel borított. A stabil C-H kötések megnehezítik a felület funkcionálizálását. Az oxigénplazmás kezelés során a felületi hidrogénatomok oxigénre cserélődnek, ami keton- (C=O) vagy étercsoport (C-O-C) formájában kapcsolódhat a gyémántszerkezethez, illetve C-O-R kötések révén elősegítheti a felület funkcionálizálását⁵. Az ammóniás plazmakezelés során hidrogén nitrogénre cserélődik, ami a gyémántfelület orientációjától függően főleg $-\text{NH}_2$ (111) vagy főleg $\text{C}\equiv\text{N}$ és C-N-C (100) funkciós csoportok formájában kapcsolódik a szénatomokhoz⁶.

A dolgozatban erre nem tértem ki részletesen, de az általam vizsgált minták felületén a kezelés hatására bekövetkező összetétel-változásokat a német partner röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS) segítségével vizsgálta (1. ábra). Az adatok azt mutatják, hogy az oxigénplazmás kezelés hatására több mint háromszorosára nőtt a felületi oxigén mennyisége, míg az ammóniás plazmakezelés jelentős mennyiségű nitrogén megjelenését eredményezte (ugyanakkor nagyon megnőtt az oxigén koncentrációja is, ami a plazmakamrában található oxigénszennyezőknek tulajdonítható). A mangán-ftalocianinnal való funkcionálizálás az oxigénkoncentrációra nem volt hatással. Érzékelhetően megnövekedett viszont a nitrogén mennyisége (és valamennyi kén is megjelent) az oxigénplazmával kezelt mintáknál, ami a ftalocianin jelenlétére utal.

⁵ S. Ghodbane, T. Haensel, Y. Coffinier, S. Szunerits, D. Steinmüller-Nethl, R. Boukherroub, S. Ahmed, J. Schaefer, HREELS Investigation of the Surfaces of Nanocrystalline Diamond Films Oxidized by Different Processes, *Langmuir* 26 (2010) 18798.

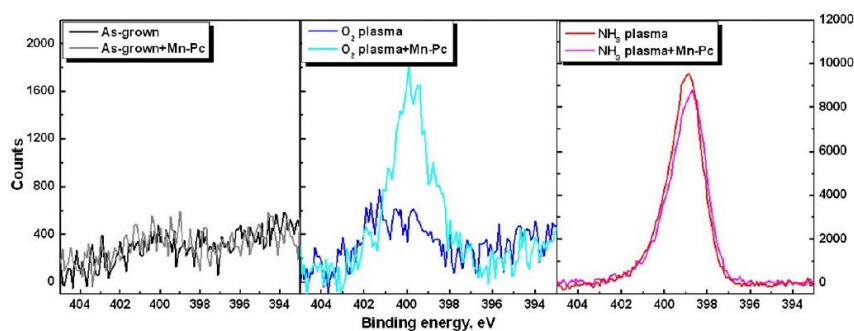
⁶ S. Szunerits, C. Jama, Y. Coffinier, B. Marcus, D. Delabouglise, R. Boukherrou, Direct amination of hydrogen-terminated boron doped diamond surfaces, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1185.



1. ábra. Mangán-ftalocianinnal funkcionizált kezeletlen, valamint oxigén- és ammóniaplazmával kezelt gyémántfelület XPS-sel meghatározott összetétele⁷.

Az XPS-spektrum N 1s csúcsának (2. ábra) részletes vizsgálata szintén azt mutatja, hogy a kezeletlen mintánál alacsony a ftalocianinnal való funkcionizálás hatásfoka. Az oxigénplazmával kezelt gyémántfelületen a funkcionizálás után jelentősen megnő a csúcs intenzitása, és az a kisebb energiák felé tolódik. Az ammóniaplazmával kezelt mintánál a sáv intenzitása nem változik, de a kisebb energiák felé való eltolódás itt is megfigyelhető. Mindez arra utal, hogy a ftalocianin a gyémántfelületre C_{gyémánt}-N-Mn vagy C_{gyémánt}-O-Mn kötésekön keresztül kapcsolódik.

A felületi funkcionizálás vizsgálatára a bíráló által javasolt ködkisüléssel spektroszkópia és atomerő-mikroszkópos infravörös spektroszkópia is alkalmas lehet, hiszen mindkettő nagy érzékenységgel felületvizsgáló módszer. Ilyen módszerekkel sajnos nem végeztünk méréseket a mintákon.



2. ábra. Mangán-ftalocianinnal funkcionizált kezeletlen, valamint oxigén- és ammóniaplazmával kezelt gyémántfelület XPS-spektrumai az N 1s csúcs tartományában⁷.

3.) Az 5.2.3. fejezetben felületerősített Raman spektroszkópiai méréseket alkalmazott nanogyémánt szemcsehatárok tulajdonságainak felderítésére. A bemutatott adatok és diszkusszió világosak, azonban némi ellentmondás érezhető a szövegben kísérleti körülmények tervezése kapcsán. A fejezet elején egyértelműen, és szerintem is helyesen, megállapítja, hogy az NCD/UNCD szemcsék SERS vizsgálata legalkalmasabb módon a gyémánt

⁷ C. Petkov, U. Glebe, E. Petkov, A. Pasquarelli, C. Pietzka, M. Veres, L. Himics, R. Merz, W. Kulisch, U. Siemeling, JP Reithmaier, C. Popov: Grafting of manganese phthalocyanine on nanocrystalline diamond films, Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science 210 (2013) 2048-2054.

szemcsékre/rétegre fém nanoszerkezetek felvitelével (pl. arany részecskék nanoszorból való rászárítása) a legeredményesebb. Az első kísérleteket ezzel az eljárással is végezte, azonban a fejezet második felében indoklás nélkül mégis áttért a fordított eljárásra: a nanogyémánt szemcsék szigetes ezüst rétegekre/felületre való felvitelére. Kérem, hogy indokolja meg ennek a változtatásnak a szükségességét! Ide vonatkozó észrevételem még, hogy az általános SERS elvek szerint az erősítő fémrészecskék és vizsgált szemcsék közötti minél szorosabb kontaktus és a minél nagyobb görbület miatt érdemes minél kisebb méretű (lehetőleg szögletes) fém részecskét alkalmazni. Való igaz, hogy a részecskék plazmon sávja a gerjesztési hullámhosszot is befolyásolja, mindazonáltal elképzelhetőnek tartom, hogy kisebb méretű, más anyagú vagy alakú (pl. pálcika) nanorészecskéekkel jobb erősítés lett volna elérhető. Az is valószínűsíti, hogy az optimálás hasznos lett volna, mert a 2-10.b ábra alapján (Au NR elnyelési spektrumok) a 785 nm gerjesztő hullámhosszhoz választott 20 nm-es arany nanorészecskék (92. oldal teteje) nem tűnnek optimálisnak.

A néhány tíz nanométeres átlagos szemcseméretű ultrananokristályos gyémánt vékonyrétegeken végzett SERS-mérések célja a szemcsehatárokon található szerkezeti egységek Raman-sávjainak szelektív kierősítése volt. Ezeknél a méréseknél azonban nem lehetett kizárni, hogy a Raman-spektrumban megjelenő keskeny sávok a gyémántréteg felületén vagy a kolloidban található vegyületekhez vagy szennyezőkhöz, és nem a gyémánt szemcsehatárhoz tartoznak. Ennek ellenőrzésére végeztem más jellegű nanogyémánt mintákon, másfajta SERS-aktív felület használatával Raman-méréseket. A mérésekhez használt nanogyémánt mintákból többlépcsős savas kezeléssel távolították el a szennyeződések (beleértve az amorf szenet is), így feltételezhető volt, hogy az azokon mért SERS-jel valóban a szemcsehatáron található szerkezeti egységektől származik. A SERS-aktív felületként szolgáló szigetes arany- és ezüstrétegek növesztése fizikai módszerekkel történt, szemben az aranykolloidok készítésére általában használt kémiai módszerekkel. A keskeny sávok jelenléte az így mért SERS-spektrumokban megerősítette a gyémánt vékonyrétegeken arany nanokolloiddal végzett kísérletekből levont következtetéseket. Elfogadom a bíráló észrevételét, hogy a dolgozatban nagyobb figyelmet kellett volna fordítani a különböző SERS-

mérések indoklására.

Egyetértek a Bírálóval abban, hogy a felületerősített Raman-mérésekhez használt 20 nm-es kolloid nem volt a legideálisabb a 785 nm-es gerjesztésű Raman-mérésekhez. Más alakú/méretű/anyagú nanoszemcsékkel jobb erősítést is el lehetett volna érni. Korábban több különböző anyagon (amorf szén, kalkogenidek, nanocsövek) végeztem SERS-méréseket, amikhez 5, 10 és 20 nm-es átlagos szemcseméretű arany nanoszemcséket használtam. A mért Raman-spektrumok összevetése a 20 nm-es részecskéket mutatta a legjobbnak, ami mögött a szemcsék aggregációját és az így létrejött aranyklasztereken fellépő plazmoncsatolást és hotspotokat sejtettem (ilyenek például az 5-38. ábrán is láthatók a dolgozatban). Ezt a feltételezést viszont kísérletileg nem sikerült igazolni. A más alakú nanoszerkezetek kipróbálásánál akadályt jelentett, hogy ezeket nem igazán lehetett kereskedelmi forrásból beszerezni.

4.) Az értekezésben sehol nem találtam meg az ábrákon feltüntetett szórásadatok meghatározási módjának leírását. Felteszem, hogy ismételt mérésekről van szó, de hány mérésről? Vagy „párhuzamos”, új minták mérése történt meg (ismétlés vagy ismételhetség)?

A szórásadatok meghatározása több mérés adatainak elemzéséből történt. A mintákon készült Raman-mérések száma a minta homogenitásának függvényében általában 5-10 közötti volt. A mikroszkópos Raman-mérések jellegéből adódóan mindig a minták felületének több pontján is vettem fel spektrumokat. Amennyiben ezek között jelentős eltérések mutatkoztak, akkor a minta középső részén mért spektrumokat tekintettem a szerkezetre jellemzőnek. Az amorf szénrétegeknél és a nanokristályos gyémánt vékonyrétegeknél alkalmazott plazmakisüléses leválasztás jellegéből adódóan – különösen nagyméretű hordozóknál – jellemző, hogy a réteg tulajdonságai és a vastagsága a hordozó közepétől sugárirányban haladva változik. Párhuzamos, azaz azonos körülmények között készült minták csak az amorf szénszerkezetekből álltak rendelkezésre. Az ábrákon feltüntetett szórásadatok az ugyanazon mintán mért több spektrum illesztése során kapott értékek statisztikai feldolgozásából származnak.

5.) Nagyon korrektnek érzem Veres Miklós azon megállapítását az 5.2., gyémánt vékonyrétegek és nanoszemcsék vizsgálatával foglalkozó fejezet elején (68. oldal közepe), hogy az amorf szerkezetekben előforduló gyémánt szemcsék Raman spektroszkópiával történő kimutatása (az sp^3 -hibridizált szénatomokon keresztül) nehéz és nem teljesen egyértelmű, ezért fenntartásokkal, óvatosan kell kezelni az ide vonatkozó kísérleti adatokat. Egyet is értek ezzel a megállapítással, nem csak azért, mert más vegyületekben (alkánokban és származékaikban) is előfordul, hanem azért is, mert a nanogyémántban amorf szénfázis is található. A kérdésem az, hogy ismer-e esetleg olyan más (nem Raman spektroszkópiás) vizsgálati eljárást, amivel a gyémánt nanoszemcsék egyértelműen azonosíthatók?

A gyémánt nanoszemcsék vizsgálatakor és azonosításakor különbséget kell tenni a különálló nanogyémánt szemcsék és a nanogyémánt vékonyrétegek között. A különálló nanogyémánt szemcséket a bennük kialakítható, előnyös tulajdonságokkal rendelkező színcentrumok miatt napjainkban jelentős tudományos érdeklődés övezi. A dominánsan gyémántot tartalmazó egyedi szemcsék vizsgálatára több különböző módszert is sikeresen alkalmaztak. A kötősszerkezetet vizsgálták NMR-rel⁸, röntgenabszorpció és finomszerkezetének spektroszkópiájával és Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával⁹ is. Ezekkel a módszerekkel nem csak magáról a gyémánt kristallitról, de az abban és annak felületén található szennyezőkről és más funkciós csoportokról is nyerhető információ.

A nanogyémánt kristallitok mellett amorf szén is tartalmazó vékonyrétegekben a gyémántszemcsék azonosítására jól használható – kellő gyémántmennyiség mellett – a röntgendiffrakció (XRD), a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (HRTEM), a transzmissziós elektrondiffrakció (TED) és az elektron energiavesztési spektroszkópia (EELS) is. Ezekkel a módszerekkel sikeresen mutatták ki nanogyémánt kristallitok jelenlétét kompozit nanogyémánt/amorf szén vékonyrétegekben¹⁰.

6.) Kérem magyarázza meg, hogy mit ért az alatt, hogy a gyémánt vékonyrétegek növekedése során az szemcsék összenövése miatt „kétdimenzióssá válik a növekedés”! (5.2.1. fejezet, 70. oldal közepe) Ha csak „felfelé” folytatódik a növekedés, akkor az nem egydimenziós? Ha

⁸ A. M. Panich, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 37 (2012) 4.

⁹ E.M. Zagrebina et al., J. Phys. Chem. C 119 (2015) 835–844.

¹⁰ X.TZhou et al., Diamond and Related Materials 12 (2003) 1640-1646

pedig a laterális növekedésre gondol, akkor a rétegvastagság növekedése a két dimenzióhoz továbbra is hozzáteszi a harmadik dimenziót...

A növekedés háromdimenziósról valóban egydimenziósra, és nem kétdimenziósra vált. A gyémántszerkezet növekedése a nukleációs pontokból háromdimenziósan, legyezőszerűen indul ki. Amikor ezek a növekvő szigetek összeérnek és teljesen beborítják a hordozót, a növekedés már csak egy dimenzióban, a hordozóra merőlegesen folytatódik. Sajnos ez a hibás megfogalmazás több helyen is megjelenik a dolgozatban.

7.) A 4.3.2. fejezetben a gerjesztési (információs) mélység számítási módját ismerteti az értekezés. Az itt szereplő képletekből és leírásból nekem úgy tűnik, hogy annak figyelembevétele valószínűleg nem történt meg, hogy a kisebb koncentrációjú komponensek jele sokkal hamarabb el fog tűnni a rétegvastagság növekedésével, mint a nagyobbaké (itt felhívnom a figyelmet arra, hogy a hagyományos Raman spektroszkópia távolról sem nyomanalitikai módszer: kb. 0,5 m/m% a kimutatási határ). Más szavakkal, a gerjesztési (információs) mélységnek erős a koncentrációfüggése is. Mindez a későbbi fejezetekben a spektrumok értelmezésére jelentős hatással lehet. Kérem, hogy ismertesse véleményét ezzel a problémával kapcsolatban!

A Raman-eredmények kiértékelésekor valóban nem vettem figyelembe a gerjesztési mélység koncentrációfüggését. A 4.3.2. fejezetben a különböző gerjesztő hullámhosszokhoz tartozó gerjesztési mélység számításának fő célja annak igazolása volt, hogy a kétféle gerjesztésű Raman-szórással eltérő vastagságtartományból kapható információ a minta szerkezetéről: a 488 nm-es gerjesztés esetében ez a 785 nm-es gerjesztés 2/3-a, amit a nagyobb abszorpció még tovább csökkent. Az implantálási mélységre vonatkozó számítások alapján az ionok legnagyobb implantálási mélysége egyik besugárzás esetén sem haladja meg az 500 nm-t. A 785 nm-es fényforrás esetében viszont a gerjesztési mélység ennél nagyobb, így ezzel lehetőség van az implantálási határrétegben kialakuló szerkezeti átalakulások vizsgálatára is. Ugyanakkor az is nyilvánvaló, hogy a nagy mélységekből származó szórási járulék töredéke lesz a minta felületéről kapott Raman-intenzitásnak.

8.) A DFT számításokkal kapcsolatban több megjegyzés és kérdés is megfogalmazható, például:

a. Saját tapasztalatom szerint a DFT számítások igen rosszul becslik a kísérleti csúcspozíciókat, többek között a közeghatás (mátrix) elhanyagolása miatt. Az eltolódás jelentős és energia (hullámszám) arányos. Az értekezésben milyen eljárással korrigálta az elméleti csúcspozíció adatokat?

b. A modellezett (és korrigált) csúcsadatok nyilvánvalóan arra is alkalmasak lennének, hogy a dekonvolúciós sávfelbontások során a komponens csúcsok számát rögzítse és pozíciójára becslést adjon. Ezt ki is használta pl. az 5.4.2. fejezetben a felületmódosított gyémánt rétegek vizsgálatakor, sok más esetben (pl. 5.1.1. fejezet) azonban nem. Mi ennek az oka?

a. A kísérletileg mért és számított rezgési frekvenciák eltérése nem csak a DFT, de más modellezési módszerekre (pl. Hartree-Fock (HF), másodrendű Møller–Plesset perturbációs elmélet (MP2), konfigurációs kölcsönhatás (CI) stb.) is jellemzőek. A molekulák rezgési

jellemzőinek számítására jelenleg a sebesség és a pontosság tekintetében a legjobb kompromisszumot biztosító DFT a legelterjedtebb módszer. A DFT esetében a számított rezgési frekvenciák pontosságát első sorban a modellezéshez használt báziskészlet határozza meg – a báziskészlet növelése, a polarizációs és diffúz függvények hozzáadása mind megnöveli a számítással kapott rezgési frekvenciák pontosságát, de a számítás erőforrásigényét is.

A számított és a kísérletileg mért csúcspozíciók közötti eltérést a modellezéstől független tényezők is befolyásolhatják, például a geometriai optimalizálás hibája, oldószerek hatása, anharmonicitás, Fermi-rezonancia stb. A számítás felől közelítve két fő hibaforrás határozható meg. Az első, hogy a rezgési spektrumok modellezése általában a harmonikus közelítés alkalmazásával történik, amikor a potenciális energiát leíró függvényt másodrendű Taylor-sorral közelítik, és a magasabb rendű tagokat elhagyják. A második, a harmonikus erőállandók meghatározásának pontossága, ami ez elektronszerkezet számításakor alkalmazott numerikus közelítésekre vezethető vissza. Az anharmonicitás a könnyebb atomoknál erősebb, ezért jelentősebb a számított és mért csúcspozíciók közötti eltérés az ezekhez rendelhető magasabb frekvenciás rezgési módosuknál.

Ezen két tényező hatásainak minimalizálására általában empirikusan meghatározott skálázási tényezőkkel korrigálják a számított rezgési frekvenciákat, melyeket a mért csúcspozíciókon végzett illesztéssel határoznak meg. Legfeljebb 20-30 atomot tartalmazó benzolszármazékok esetében az általam használt B3LYP/6 311+G* báziskészletnél kisebb, B3LYP/6 31G* báziskészlettel 0-4% pontossággal számíthatók a Raman-sávok pozíciója¹¹. Az ehhez tartozó skálázási tényező 0,9614.

b. A modellezett spektrumok számos esetben jól alkalmazhatók a kísérletileg mért spektrumokban található Raman-sávok azonosítására. Ezt a megközelítést a dolgozatban bemutatott felületkezelt gyémántminták mellett sikeresen alkalmaztuk kalkogenidek Raman-csúcsainak különböző topológiájú klaszterekhez való hozzárendeléséhez is¹². Általában elmondható, hogy a modellezett spektrumok mért adatokkal való összekapcsolása rendezett szerkezettel és így jól definiált és elkülönülő Raman-csúcsokkal rendelkező anyagoknál működik jól, mivel a csúcsok kiszélesedése, átlapolása jelentősen rontja a hozzárendelés pontosságát. Ez különösen igaz az inhomogén kiszélesedés esetére, amikor egy széles Raman-csúcs hasonló, de nem teljesen azonos szerkezeti egységek sokaságától származó szórási járulékok szuperpozíciójaként jön létre. Ilyen struktúrák közé tartoznak az amorf szenek is, amelyekben a D-, G- és egyéb sávokhoz számos különböző sp^2 -klaszter ad szórási járulékot. Egy-egy sáv félértékszélessége több tíz hullámszám is lehet, és egy egyszerű modellmolekula több Raman-sávjának hullámhossz-tartományát is lefedheti. Az amorf szénszerkezet széles Raman-csúcsai által dominált, több komponensből álló sávok illesztésénél ez egyes komponensek kiinduló pozícióját irodalmi adatokból vett értékekkel vagy a spektrum alakjából (jól elkülönülő csúcs vagy váll) adtam meg.

¹¹ M.A. Palafox, Scaling Factors for the Prediction of the Frequencies of the Ring Modes in Benzene Derivatives, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 11366-11377.

¹² R. Holomb, P. Ihnatolia, O. Mitsa, V. Mitsa, L. Himics, M. Veres, Modeling and first-principles calculation of low-frequency quasi-localized vibrations of soft and rigid As–S nanoclusters, Applied Nanoscience 9 (2019) 975-986.

9.) Véleményem szerint a polimerekkel, elsősorban PET-tel kapcsolatos Raman spektrumok apró részleteit könnyen befolyásolhatják a polimer nagyobb koncentrációban jelenlévő szennyezései (monomer maradványok, a degradálódást okozó termikus oxidáció bomlástermékei, esetleg katalizátor maradványok), amelyek közül több is akár % szintű, Raman spektroszkópiával kimutatható koncentrációban lehetnek jelen a felületen (pl. etilén-glikol, tereftálsav, acetaldehid, antimon-trioxid stb.). Végzett-e esetleg a PET minták tisztaságával kapcsolatos előzetes méréseket, ami ezek jelenlétét kizárta?

A polimerekben található szennyezések valóban hatással lehetnek a Raman-spektrumra, például új sávok megjelenésén, meglevő csúcsok kiszélesedésén/eltolódásán vagy a sávok intenzitásarányának megváltozásán keresztül. Abban is egyetérték a Bírálóval, hogy a szennyezésekhez tartozó Raman-sávok megjelenhetnek az általam vizsgált minták Raman-spektrumában. Ezt azonban a dolgozatban szereplő Raman-mérések kiértékelésekor külön nem vizsgáltam, és a PET-minták tisztaságával kapcsolatosan méréseket sem végeztem.

A Raman-vizsgálatok egy az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetfizikai Intézete által koordinált, az iparban használt PET anyagok tulajdonságainak javítására szolgáló implantálási eljárás kifejlesztését és ipari felhasználását célzó projekthez kapcsolódnak. A hangsúly a kereskedelmi forgalomban kapható polimer felületén az implantálás hatására bekövetkező szerkezeti átalakulások felderítésén (és ezek mechanikai tulajdonságokkal való korreláltatásán) volt. Így a Raman-vizsgálatok kereskedelmi forgalomban kapható, ipari felhasználásra szánt, homogén és kezeletlen (virgin grade) Ensinger Docapet polietilén-tereftalát mintákon történtek. A polimertömbökből esztergálással készültek 10 mm átmérőjű és 2 mm vastagságú korongok, melyek felülete P1200, P4000 szemcseszámú SiC-lemezekkel, majd polírozópasztával és vizes filclemezzel lett polírozva. Ezután a minták felülete 20 perces etil-alkoholos ultrahangos fürdőben lett megtisztítva.

Budapest, 2020. szeptember 15.

Veres Miklós